

スチレンオキシドとジスルフィドとの電解反応

著者	佐藤 正紀
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	18
ページ	89-95
発行年	1989-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000351



スチレンオキサイドとジスルフィド との電解反応

Electrochemical Reactions of Styrene Oxide with Disulfides

歯 学 部 佐 藤 正 紀

Masanori SATO : Chemical Laboratory, The Nippon Dental University,
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

(1988 年 11 月 30 日 受理)

有機電解反応においては、各種電極、溶媒、支持塩等の選択が重要なポイントになる。効率の良い電解反応を行わせるためには、支持塩を溶解させしかもある程度電離させる有機溶媒が要求される。また、電極反応は異相反応で電極界面には電気二重層が存在し、これに著しい影響を受けるといわれている。そして我々の注目している electrogenerated base (EGB⁻)¹⁾ もこの電気二重層に生成し、その作用は溶媒-支持塩系の選択によって異なるものと考えられる。今回我々は、ジスルフィド類としてジフェニルジスルフィド (phS)₂、ジベンジルジスルフィド (phCH₂S)₂ およびジエチルジスルフィド (EtS)₂ を、電極に炭素棒を、溶媒としてアセトニトリル (MeCN)、N,N ジメチルホルムアミド (DMF)、エタノール (EtOH) を、支持塩にテトラエチルアンモニウム p-トルエンスルホネート (TEAp-Ts)、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、テトラブチルアンモニウムパーコレート (TBAP) を使用してスチレンオキサイドとの陰極電解反応を行った。さらに、ジスルフィドとスチレントキサイドとの電解反応に対し、溶媒-支持塩系の選び方によって陰極近傍に生じる EGB⁻ の作用が異なることを、その反応生成物との関係を用いて検討した。

1. ジフェニルジスルフィドとスチレンオキサイドとの陰極電解反応

本実験の電極電位、-1.40V はすでに報告²⁾した (phS)₂ の電位-電流曲線から、(phS)₂ が還元電流波をもつ電位である。一方スチレンオキサイドの電位-電流曲線は、-1.6~

率は5%に減少した。この電解反応に対して DMF 溶媒は他の溶媒と比較し支持塩の違いによる影響が小さいが, DN の小さい MeCN に対しては電解反応の効率の上から支持塩の選択が重要になる。

	DN	AN	ϵr	
MeCN	14.1	19.3	35.9	DN: ドナー数
DMF	26.6	16.0	36.7	AN: アクセプター数
EtOH	20.0	37.1	24.3	ϵr : 比誘電率

表2 (25°C)

一方, 支持塩である LiClO_4 の各溶媒中の電離の目安になる水中から有機溶媒中へのイオンの移行のギブスエネルギー⁵⁾を表3に示す。

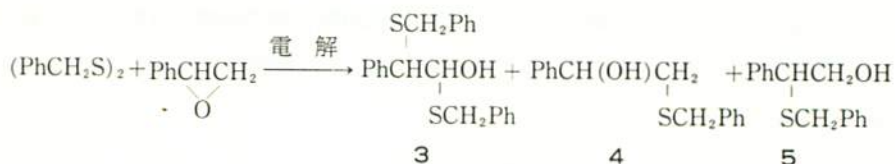
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeCN}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{EtOH}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}$
Li^+	25	11	-10
ClO_4^-	2	10	4

表3 ($\Delta G^\circ/\text{KJmol}^{-1}$, 25°C)

ΔG° の大きい値は溶液中で Li^+ と ClO_4^- に電離し, 溶媒和したイオンの安定度が小さく, このことは溶液の電導性の低下を招く。事実本実験において MeCN- LiClO_4 系が最も低い電流値を示したことから明らかである。さらに溶媒和した Li^+ が陰極近傍に誘導され電気二重層を形成し, その中で EGB⁻が生成することから, 支持塩の充分な解離が EGB⁻生成の条件と見なされる。

2. ジベンジルジスルフィドとスチレンオキシドとの陰極電解反応

$(\text{phCH}_2\text{S})_2$ とスチレンオキシドとの定電位反応は, -1.75V で行った。この電位は初期電流密度 $3.5 \sim 3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ を得るのに必要であり, また, すでに報告した $(\text{phCH}_2\text{S})_2$ の電位-電流曲線²⁾から還元電流の観測される電位でもある。この電位条件と各種溶媒-支持塩系による反応結果(表4)から, 支持塩 TEAp-Ts と MeCN および DMF 溶媒ではどちらの系も 1,2-ジベンジルチオ-2-フェニルエタノール (3) のみを生成するが, この2つの系を電流効率で比較すると DMF 溶媒系の方が勝れていることが認められた。TEAp-Ts-EtOH 系を用いた場合には 1-フェニル-2-ベンジルチオエタノール (4) と少量の 2-ベンジルチオ-2-フェニルエタノール (5) を生成し, 非プロトン性とプロトン性の溶媒による違いが顕著に示された。



支持塩	溶 媒	電 位 (V) VS. Ag/AgCl	収 率 (%)
			3 4 5
TEAp-Ts	MeCN	-1.75	26 — —
	DMF	-1.75	40 — —
	EtOH	-1.75	— 38 10
LiClO ₄	MeCN	-1.75	— — —
	DMF	-1.75	7 — —
	EtOH	-1.75	— 27 13
TBAP	MeCN	-1.75	49 — —
	DMF	-1.75	50 — —
	EtOH	-1.75	— — —

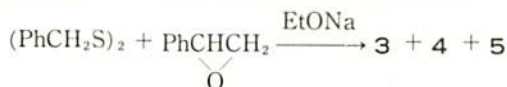
表 4

一方、支持塩 LiClO₄を用いた場合プロトン性溶媒 EtOH 中である程度反応し **4**, **5** が得られるが、MeCN, DMF の非プロトン性溶媒では、通電時に電解反応が進行していると思なされる電流密度 (3.0~1.5 mA/cm²) に至らず、生成物はほとんど得られなかった。また、TBAP 支持塩では MeCN, DMF 溶媒系いずれもほぼ同じ反応性を示すが、EtOH 溶媒系では通常の電流値が得られず、TEAp-Ts および LiClO₄ を用いた際に生成した **4**, **5** はともに得られなかった。

次に同反応を塩基 (EtONa) の存在下で行った。

反応結果 (表 5) から、溶媒に MeCN, DMF を用いた場合は **3** を生成、これは電解反応の結果と比べ収率は異なるが同じ生成物である。しかし、EtOH 中では同溶媒による電解反応 (TBAP を除く) で生成した **4** や **5** を得ることはできなかった。

以上のことから溶媒として MeCN, DMF を用いた場合は、電解反応 (LiClO₄を除く) および EtONa 存在下の反応とも **3** を生成し、陰極での反応が塩基と同様に作用していることがわかった。また、溶媒として EtOH を用いた場合は、EtONa 存在下では **4** も **5** も生成しないが、電解反応 (TBAP を除く) では両者共に得られ、しかも **4** をより多く生成する。従って、EtOH と TEAp-Ts, LiClO₄ の両系によって生じる EGB⁻は、



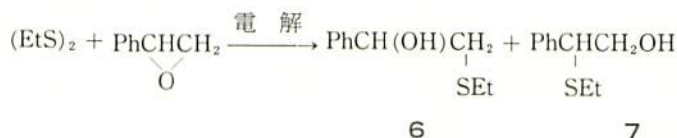
溶 媒	収 率 (%)		
	3	4	5
Me ₃ CN	18	—	—
DMF	31	—	—
EtOH	—	—	—

表 5

(phCH_2S)₂ のスチレンオキシドへの求核的反応⁶⁾を高める作用をしていると考えられる。

3. ジエチルジスルフィドとスチレンオキシドとの陰極電解反応

電位条件, -1.75V は (EtS)₂ およびスチレンオキシドともその電位-電流曲線から還元電流波が観測できる電位である。この定電位電解反応は今回使用した各支持塩-溶媒系に対し安定した電流値を得るのが困難で, TEAp-Ts-DMF 系と TBAP-DMF 系に比較的安定した電流値が認められ, 表 6 に示すように, 1-フェニル-2-エチルチオエタノール (**6**) を選択的に生成した。溶媒に MeCN を用いた場合, 3 種の支持塩とも **6** と 2-エ



支 持 塩	溶 媒	電 位 (V) VS. Ag/AgCl	収 率 (%)	
			6	7
TEAp-Ts	MeCN	-1.75	—	—
	DMF	-1.75	54	—
	EtOH	-1.75	22	14
LiClO ₄	MeCN	-1.75	—	—
	DMF	-1.75	—	—
	EtOH	-1.75	—	—
TBAP	MeCN	-1.75	—	—
	DMF	-1.75	63	10
	EtOH	-1.75	—	—

表 6

チルチオ-2-フェニルエタノール (7) の生成が認められず, $(\text{EtS})_2$ に対して MeCN はステレンオキシドの開裂反応を起こさせるための電解溶媒に適さないと考えられる。また, 支持塩 LiClO_4 は3種の溶媒に対し他の支持塩と比べこの電解反応に不利に働くことが示された。

実 験

融点は未補正である。IR スペクトルは日立製赤外分光機 285 で観測した。 ^1H -NMR スペクトルは日本電子製 JNM-PMX60si を用い TMS を内部基準として測定した。試薬類は市販の特級試薬をそのまま用いた。定電位電解はポテンションスタット/ガルバノスタット (北斗電工製 HA-301), 参照電極は銀/塩化銀電極 (東亜電波製) を使用した。電解用セルは径 30 mm, 長さ 80 mm のガラス製容器2つを隔膜 (グラスフィルター) で仕切り H 型にした。作用電極および対極には炭素棒 (径 6 mm, 長さ 35 mm) を用い極間距離 60 mm にセットし, 塩橋は飽和塩化カリウム寒天ゲルを使用した。溶媒-支持塩系の支持塩は 0.3~0.5 mol/l に調製し, スチレンオキシド約 2.0 mmol とジスルフィド 2.5 mmol とを陰極槽に入れ, アルゴンを通気し室温で定電位電解を行った。また, 塩基存在下での反応はスチレンオキシド, ジスルフィドとも電解反応の場合と同量用い溶媒 30 ml に溶解し, EtONa を約 0.01 mol 加え 12 時間室温で反応させた。反応終了後溶液を水にあげ, エーテル抽出し溶媒を留去後, 生成物をカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200, 展開溶媒クロロホルム) により単離精製した。

1-フェニル-2-フェニルチオエタノール (1): 無色液体: IR (KBr) 3450 cm^{-1} (OH): ^1H -NMR (CDCl_3) δ 2.76–3.30 (m, 3H), 4.60 (q, $J=4.0\text{ Hz}$, 1H), 7.15 (m, 10H).

2-フェニル-2-フェニルチオエタノール (2): 無色液体: IR (KBr) 3400 cm^{-1} (OH): ^1H -NMR (CDCl_3) δ 2.16 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H), 3.82 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H), 4.22 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H), 7.49 (m, 10H).

1,2-ジベンジルチオ-2-フェニルエタノール (3): 無色結晶: mp $72\text{--}74^\circ\text{C}$: IR (KBr) 3450 cm^{-1} (OH): ^1H -NMR (CDCl_3) δ 2.56–2.81 (m, 3H), 3.69 (d, $J=2.0\text{ Hz}$, 2H), 4.53 (m, 2H), 7.10 (m, 15H).

1-フェニル-2-ベンジルチオエタノール (4): 無色結晶: mp $37\text{--}38^\circ\text{C}$: IR (KBr) 3450 cm^{-1} (OH): ^1H -NMR (CDCl_3) δ 2.63 (d, $J=2.0\text{ Hz}$, 1H), 2.71 (s, 1H), 2.83 (d, $J=2.0\text{ Hz}$, 1H), 3.63 (s, 2H), 4.56 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 1H), 7.19 (m, 10H).

2-ベンジルチオ-2-フェニルエタノール (5): 無色液体: IR (KBr) 3400 cm^{-1} (OH):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 2.26 (t, $J=4.0$ Hz, 1H), 3.80 (s, 1H), 3.69 (d, $J=3.0$ Hz, 2H), 7.09 (m, 10H).

1-フェニル-2-エチルチオエタノール (6) : 無色液体 : IR (KBr) 3450 cm^{-1} (OH) :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.20 (t, $J=6.0$ Hz, 3H), 2.48 (q, $J=6.0$ Hz, 2H), 2.78 (d, $J=4.0$ Hz, 2H), 3.10 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 4.60 (m, 1H), 7.10 (m, 5H).

2-エチルチオ-2-フェニルエタノール (7) : 無色液体 : IR (KBr) 3400 cm^{-1} (OH) :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.16 (t, $J=6.0$ Hz, 3H), 2.23 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 2.40 (q, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.63–3.86 (m, 3H), 7.15 (m, 5H).

謝 辞

本研究を行うに当り適切なるご指導を賜りました薩摩林貞美教授および傘孝之助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. M. Baizer, L. Chruma, D. A. White, *Tetrahedron Lett.*, 5209 (1973)
- 2) 傘孝之, 佐藤正紀, 日本歯科大学紀要, 第16号, 107 (1987)
- 3) 化学, 38巻, 2号, 123 (1983)
- 4,5) 大瀧仁志, 「溶波の化学」, 大日本図書, 88 (1987)
- 6) 新実験化学講座14, 有機化合物の合成と反応I, 457 (1987)